

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2004-107421

(43)Date of publication of application : 08.04.2004

(51)Int.Cl.

C09K 3/14  
B24B 37/00  
G11B 5/84  
H01L 21/304

(21)Application number : 2002-269648

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.2002

(72)Inventor : TAKEDA TOSHIRO  
SHIRAISHI FUMIHIRO  
KIMURA MICHIO  
OGAWA TOSHIHIKO**(54) POLISHING COMPOSITION****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polishing composition which has the sufficiently larger polishing rate of a tantalum compound than that of copper and substantially almost not polish SiO<sub>2</sub>, in the CMP processing process of a semiconductor device having the barrier layer of the tantalum compound and the insulating layer of the SiO<sub>2</sub>.

**SOLUTION:** This polishing composition is obtained by adding colloidal silica having an average primary particle diameter of 30 nm and polymethyl methacrylate having an average particle diameter of 30 nm as a polishing material, oxalic acid, hydrogen peroxide, and benzotriazole to ion-exchanged water filtered through a 0.5μm cartridge filter and then uniformly dispersing the mixture with a high speed homogenizer.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

(A) An abradant, (B) organic acid, the (C) oxidizer, the (D) antioxidant, (E) polyvinyl alcohol, And are (F) water a composition for polishing to contain, and the (A) abradant, Fumed silica which has organic particles which use polymethylmethacrylate of 1 nm - 100 nm mean particle diameter as the main ingredients, and mean particle diameter in a range which is 5 nm - 100 nm, It is a mixture with an inorganic particle which consists of at least one kind in colloidal silica, fumed alumina, and colloidal alumina, A weight-mix ratio of organic particles and an inorganic particle is in the range of 60 / 40 - 5/95, Concentration in a composition for polishing is 2 to 10 % of the weight, and the main ingredients of (B) organic acid are oxalic acid, Concentration in a composition for polishing is 0.01 to 1.0 % of the weight, and the (C) oxidizer is hydrogen peroxide, Concentration in a composition for polishing is 0.03 to 1.0 % of the weight, and the (D) antioxidant is benzotriazol or its derivative, A composition for polishing, wherein concentration in a composition for polishing is 0.01 to 1.0 % of the weight and concentration in a composition for polishing of (E) polyvinyl alcohol is 0.01 to 0.5 % of the weight.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

#### [Field of the Invention]

This invention relates to the composition for polishing used especially suitably for the surface flattening work of the device wafer of a semiconductor about the composition for polishing used for polish of a semiconductor, the various substrates for memory hard disks, etc.

[0002]

#### [Description of the Prior Art]

By the latest remarkable development of the electronics industry, a transistor, Have evolved with IC, LSI, and very large scale integration, the degree of location of the circuit in these semiconductor devices follows on increasing rapidly, and minuteness making follows the design rule of a semiconductor device every year, The depth of focus in a device fabrication process becomes shallow, and the surface smoothness of a pattern formation face is becoming increasingly severe.

[0003]

On the other hand, since increase of the wiring resistance by the minuteness making of wiring is covered, copper interconnect with small electrical resistance has been examined from aluminum or tungsten as a wiring material. However, when using copper for a wiring layer or the interconnection between wiring, after forming a wiring gutter and a hole on an insulator layer, a copper film is formed by sputtering or plating and unnecessary copper on an insulator layer is removed by a chemical-and-mechanical-grinding method (CMP) in an unnecessary portion.

[0004]

Since copper is spread in an insulator layer in this process and a device property is reduced, usually providing the layer of tantalum or tantalum nitride as a barrier layer on an insulator layer for copper nonproliferation gains popularity.

[0005]

Thus, in the flattening CMP process of a device of having made the copper film forming in the top layer, The copper film of the first unnecessary portion had to be ground to the surface layer of the tantalum compound formed on the insulating layer, and polish must be completed at the following step in the place which ground the layer of the tantalum compound on an insulator layer and out of which the SiO<sub>2</sub> side came. Although such a process was shown in drawing 1, in the CMP polish in this process, it is required for a grinding rate to have alternative nature to dissimilar materials, such as copper, a tantalum compound, and SiO<sub>2</sub>.

[0006]

That is, at Step 1, the grinding rate to copper is high and the selectivity which is a grade which does not almost have polishing capability to a tantalum compound is required. Since past [ of SiO<sub>2</sub> / shaving ] can furthermore be prevented at Step 2 so that copper and the grinding rate to SiO<sub>2</sub> are small, although the grinding rate to a tantalum compound is large, it is desirable.

[0007]

Although to be able to grind this process with one abrasant ideally is desired, since the selection

ratio of a grinding rate to a dissimilar material cannot be changed in the middle of a process, each CMP process is carried out by two slurries which have selectivity which divides a process into two steps and is different. Usually, in order for the copper film of a slot or a hole to delete too much and to prevent (dishing, a recess, and erosion), in Step 1, a little copper film on a tantalum compound terminates polish in the state where it left. Subsequently, at Step 2, polish removal of few copper and tantalum compounds which remained considering the  $\text{SiO}_2$  layer as a stopper is carried out.

[0008]

As opposed to the composition for polishing used for Step 2, A grinding rate required in order to mainly grind a tantalum compound selectively from the state where it was ground at Step 1 is 500 to 1000 (Å/min.) grade, About the grinding rate of copper and  $\text{SiO}_2$ , it is supposed that 0-100 (Å/min.), 0-10 (Å/min.) are desirable respectively.

[0009]

Although the composition for polishing which contained colloidal silica, hydrogen peroxide, benzotriazol, oxalic acid, and water, and was adjusted to pH 2-5 by KOH etc. as such a composition for polishing for 2nd step polish is shown in the patent documents 1, as opposed to a tantalum compound -- a copper grinding rate -- although it was large, the ratio is about three and was not able to say that selectivity was enough.

[0010]

Although the constituent in which hydrogen peroxide, acetic acid, KOH, a maleate, etc. were blended with the abrasive grain as a 2nd step composition for polishing which used organic particles and an inorganic particle together is shown in the patent documents 2, The polishing selection ratio of a tantalum compound and copper is about 1.1, and polish of copper in 1st step is stopped by under polishing, When grinding copper and a tantalum compound together at 2nd step, it was a desirable selection ratio, but only the tantalum compound was ground selectively, and copper and  $\text{SiO}_2$  were unsuitable for the use it is made not to grind as much as possible.

[0011]

[Patent documents 1]

JP,2001-247853,A

[Patent documents 2]

JP,2001-196336,A

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

In the CMP machining process of the semiconductor device with which this invention has a barrier layer of a copper film and a tantalum compound, and an insulating layer of  $\text{SiO}_2$ , The grinding rate of a tantalum compound is large enough compared with copper, and providing substantially the composition for polishing which is not, \*\*\*\*\* et al., has polish of  $\text{SiO}_2$ .

[0013]

[Means for Solving the Problem]

This invention The (A) abradant, (B) organic acid, the (C) oxidizer, the (D) antioxidant, (E) They are polyvinyl alcohol and a composition for polishing containing (F) water, (A) Fumed silica which has organic particles to which an abradant uses polymethylmethacrylate of 1 nm - 100 nm mean particle diameter as the main ingredients, and mean particle diameter in a range which is 5 nm - 100 nm, It is a mixture with an inorganic particle which consists of at least one kind in colloidal silica, fumed alumina, and colloidal alumina, A weight-mix ratio of organic particles and an inorganic particle is in the range of 60 / 40 - 5/95, Concentration in a composition for polishing is 2 to 10 % of the weight, and the main ingredients of (B) organic acid are oxalic acid, Concentration in a composition for polishing is 0.01 to 1.0 % of the weight, and the (C) oxidizer is hydrogen peroxide, Concentration in a composition for polishing is 0.03 to 1.0 % of the weight, and the (D) antioxidant is benzotriazol or its derivative, It is a composition for polishing, wherein concentration in a composition for polishing is 0.01 to 1.0 % of the weight and concentration in a composition for polishing of (E) polyvinyl alcohol is 0.01 to 0.5 % of the weight.

[0014]

An organic abrasive grain and an inorganic abrasive grain which consist of a specific resin particle as a result of examining many things, in order that this invention may solve this above-mentioned problem, By using organic acid, hydrogen peroxide, a benzotriazole compound, polyvinyl alcohol, and a composition for polishing that consists of water. A grinding rate of a tantalum compound is large enough compared with copper, and it finds out that a grinding rate of  $\text{SiO}_2$  can moreover be made small enough, and comes to complete an invention.

[0015]

An abradant used for this invention is organic particles and an inorganic particle mixture which consist of specific resin of specific mean particle diameter and a specific compounding ratio. Organic particles used for this invention are polymethylmethacrylates whose mean particle diameter is 1 nm - 100 nm. Since a grinding rate of a copper film will become large if it exceeds 100 nm undesirably, since an effect that mean particle diameter presses down a grinding rate of a  $\text{SiO}_2$  film in less than 1 nm cannot be demonstrated, it is not desirable.

[0016]

Organic particles used for this invention will not be limited especially if polymethylmethacrylate is the main ingredients, but are comparatively cheap preferably and are manufactured by an emulsion polymerization which generates particles to which particle diameter was equal.

[0017]

As for mean particle diameter of an inorganic particle used for this invention, it is preferred that it is in the range of 5 nm - 100 nm. Since a grinding rate of a  $\text{SiO}_2$  film will become large if it exceeds 100 nm undesirably, since polishing speed at the time of grinding a tantalum layer in less than 5 nm falls extremely, it is not desirable.

[0018]

An inorganic particle is a mixture of an inorganic particle which consists of at least one kind in fumed silica, colloidal silica, fumed alumina, and colloidal alumina, These things can be combined independently or arbitrarily and can be used. Neither combination nor a ratio in particular is limited.

[0019]

As for a weight-mix ratio of organic particles and an inorganic particle, it is preferred that it is in the range of 60 / 40 - 5/95. Since polishing speed at the time of grinding a tantalum layer will fall if there are more organic particles undesirably than this range, since the effect of stopping a grinding rate of a  $\text{SiO}_2$  film is small when there are few rates of organic particles than this range, it is not desirable.

[0020]

As for concentration in a composition for polishing of an abradant, it is desirable that it is 2 to 10 % of the weight. Since mechanical polishing capability will increase and the selectivity of polish of a tantalum compound, copper, and  $\text{SiO}_2$  will fall if concentration is too high undesirably, since mechanical polishing capability will decrease and a grinding rate will fall, if concentration of an abradant becomes small too much, it is not desirable.

[0021]

A composition for polishing of this invention contains organic acid. As for organic acid, it is preferred that it is oxalic acid. As for concentration in a composition for polishing, it is desirable that it is 0.01 to 1.0 % of the weight. Since a copper film grinding rate becomes large and it becomes impossible to control when it exceeds 1.0 % of the weight undesirably, since a grinding rate of a tantalum compound film becomes it small that it is less than 0.01 % of the weight, it is not desirable.

[0022]

Although a composition for polishing of this invention contains an oxidizer, as an oxidizer, its hydrogen peroxide is preferred. As for concentration in a composition for polishing, although hydrogen peroxide demonstrates oxidation to a tantalum compound film and has the work which raises a grinding rate of a tantalum compound film by promoting ionization, it is desirable that it

is 0.03 to 1.0 % of the weight. Since a grinding rate of a tantalum compound film falls from concentration of this range even if it becomes high and becomes low too much, it is not desirable.

[0023]

A composition for polishing of this invention contains benzotriazol or its derivative as an antioxidant, and concentration in an abrasive compound is 0.01 to 1.0 % of the weight. Since a grinding rate of a tantalum compound film will decrease extremely if it exceeds 1.0 % of the weight undesirably, since it becomes deficient in an effect of stopping a grinding rate of a copper film as it is less than 0.01 % of the weight, it is not desirable.

[0024]

Polyvinyl alcohol used for this invention is a water-soluble high molecular compound, and since it plays a role of protective colloid underwater, it has the effect of raising the underwater dispersion stability of inorganic and organic particles. As for concentration in an abrasive compound, it is desirable that it is 0.01 to 0.5 % of the weight. It is deficient in a dispersion stability-ized effect in it being less than 0.01 % of the weight, and since viscosity of a slurry will become high and workability will fall if it exceeds 0.5 % of the weight, it is not desirable. It will not be limited especially if it is a range which can exhibit a function of original protective colloid about a molecular weight or the degree of saponification.

[0025]

A medium of a composition for polishing of this invention is water, and it is desirable to reduce an ionic impurity and a metal ion as much as possible.

[0026]

A composition for polishing of this invention makes water mix, dissolve and distribute each of above-mentioned ingredients, an abradant, organic acid, an oxidizer, and an antioxidant, and is manufactured. Hydrogen peroxide can also be beforehand mixed, although it adds and mixes into the aforementioned mixed liquor just before polish. Arbitrary devices can perform those mixing methods. For example, a wing formula rotation agitator, an ultrasonic dispersion machine, a bead mill dispersion machine, a kneader, a ball mill, etc. are applicable.

[0027]

Various abrasive auxiliaries may be blended in addition to the above-mentioned ingredient. As an example of such an abrasive auxiliary, although a distributed auxiliary agent, a rust-proofer, a defoaming agent, a pH adjuster, an antifungal agent, etc. are mentioned, these are added for the distributed storage stability of a slurry, and the purpose of improvement in polishing speed. Sodium hexametaphosphate etc. are mentioned as a distributed auxiliary agent. It cannot be overemphasized that various surface-active agents etc. can be added, of course, and dispersibility can be raised. As a pH adjuster, acidic compounds, such as basic compounds, such as ammonia, acetic acid, chloride, and nitric acid, are mentioned. As a defoaming agent, a liquid paraffin, dimethyl silicone oil, a stearic acid mono- \*\* diglyceride mixture, sorbitan mono-PARUMICHIEO, etc. are mentioned.

[0028]

[Example]

An example explains this invention concretely.

<Example 1>

The polymethylmethacrylate of colloidal silica whose mean particle diameter of a primary particle is 30 nm as an abradant, and mean-particle-diameter 30nm, Mixed to the ion exchange water filtered with a 0.5-micrometer cartridge filter so that oxalic acid, hydrogen peroxide, benzotriazol, and polyvinyl alcohol might become the concentration shown in Table 1, and stirred by the high speed homogenizer, it was made to distribute uniformly, and the composition for polishing was obtained.

[0029]

<Polish evaluation>

The thing to be ground prepared the thing in which the silicon wafer top  $\text{SiO}_2$  film of 8 inches, the tantalum compound film, and the solid film of the copper film were formed, measured the

grinding rate of each film, and asked for the selection ratio.

[0030]

Polish used the one side grinder with a diameter of a surface plate of 600 mm. It stuck on the surface plate of a grinder with the double-sided tape of exclusive use [ Rodel, Inc.400 / product polishing pad ICmade from polyurethane-1000/Suba/ (U.S.) ], and it ground, pouring a polishing solution composition (slurry). Load made 150 ml/min 70 rpm, the wafer number of rotations of 72 rpm, and the flow of the polishing material composition for the number of rotations of 3 psi and a surface plate.

[0031]

<Examples 2-4, the comparative examples 1-8>

The abrasive compound was adjusted and the combination shown in Table 1 estimated the polish characteristic.

The result was shown in Table 1.

[0032]

[Table 1]

|                         | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 砥粒A * 1                 | 3    | 2    | 1.5  | 1.5  |      | 3    | 5    | 8    | 3    | 3    | 3    | 3    |
| 砥粒B * 2                 |      |      |      |      | 3    |      |      |      |      |      |      |      |
| 砥粒C * 3                 | 2    | 1.5  | 1    | 1.5  | 2    |      |      | 5    | 2    | 2    | 2    | 2    |
| 砥粒D * 4                 |      |      |      |      |      | 2    |      |      |      |      |      |      |
| シュウ酸                    | 0.6  | 1    | 0.6  | 0.8  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  |
| コハク酸                    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 過酸化水素                   | 0.3  | 0.4  | 0.3  | 0.5  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  |      | 0.3  |
| ベンゾトリアゾール               | 0.1  | 0.3  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |
| ポリビニルアルコール * 5          | 0.2  | 0.1  | 0.05 | 0.05 | 0.1  | 0.2  | 0.1  | 0.3  |      | 0.2  | 0.2  | 0.2  |
| Cu研磨レート                 | 60   | 30   | 25   | 30   | 150  | 100  | 70   | 110  | 50   | 800  | 40   | 1000 |
| Ta研磨レート                 | 800  | 700  | 500  | 600  | 900  | 500  | 1200 | 1000 | 800  | 800  | 300  | 800  |
| SiO <sub>2</sub> 研磨レート  | 2    | 2    | 1    | 3    | 100  | 20   | 400  | 15   | 2    | 3    | 3    | 2    |
| 選択比 Ta/Cu               | 13   | 23   | 20   | 20   | 6    | 5    | 17   | 9    | 16   | 1    | 7.5  | 0.8  |
| 選択比 Ta/SiO <sub>2</sub> | 400  | 350  | 500  | 200  | 9    | 25   | 3    | 67   | 400  | 267  | 100  | 400  |
| スラリー保存安定性 * 6           | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ×    | ○    | ○    | ○    |

\* 1: 一次粒子の平均粒径30nmのコロイダルシリカ

\* 2: 一次粒子の平均粒径150nmのヒュームドシリカ

\* 3: 一次粒子の平均粒径30nmのポリメチルメタクリレート

\* 4: 一次粒子の平均粒径300nmのポリメチルメタクリレート

\* 5: 重合度500、ケン化度88%のポリビニルアルコール

\* 6: 過酸化水素混合後7日後に目視観察し沈降物が無い場合は合格: ○、ある場合は不合格: ×とした



[0033]

[Effect of the Invention]

As mentioned above, according to this invention, in the CMP machining process of the semiconductor device containing a copper film and a tantalum layer, the polishing solution composition which can be ground is preferentially obtained in a tantalum compound film, and a semiconductor device can be manufactured efficiently.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The mimetic diagram of the polish process of a device in which the copper film was made to form

[Description of Notations]

1. Cu

2. Ta

3. SiO<sub>2</sub>

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-107421

(P2004-107421A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | F I            | テーマコード (参考) |
|----------------------------|----------------|-------------|
| C09K 3/14                  | C09K 3/14 550C | 3C058       |
| B24B 37/00                 | C09K 3/14 550D | 5D112       |
| G11B 5/84                  | C09K 3/14 550Z |             |
| H01L 21/304                | B24B 37/00 H   |             |
|                            | G11B 5/84 A    |             |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

|           |                              |          |                     |
|-----------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2002-269648 (P2002-269648) | (71) 出願人 | 000002141           |
| (22) 出願日  | 平成14年9月17日(2002.9.17)        |          | 住友ベークライト株式会社        |
|           |                              |          | 東京都品川区東品川2丁目5番8号    |
|           |                              | (72) 発明者 | 竹田 敏郎               |
|           |                              |          | 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 |
|           |                              |          | ベークライト株式会社内         |
|           |                              | (72) 発明者 | 白石 史広               |
|           |                              |          | 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 |
|           |                              |          | ベークライト株式会社内         |
|           |                              | (72) 発明者 | 木村 道生               |
|           |                              |          | 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 |
|           |                              |          | ベークライト株式会社内         |
|           |                              | (72) 発明者 | 小川 俊彦               |
|           |                              |          | 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 |
|           |                              |          | ベークライト株式会社内         |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨用組成物

## (57) 【要約】

【課題】銅膜、タンタル化合物のバリア層、 $\text{SiO}_2$ の絶縁層を有する半導体デバイスのCMP加工プロセスにおいて、タンタル化合物の研磨レートが銅に比べて十分に大きく、 $\text{SiO}_2$ の研磨は実質的に殆んど起こらない研磨用組成物を提供する。

【解決手段】研磨材として一次粒子の平均粒径が30nmであるコロイダルシリカと平均粒径30nmのポリメチルメタクリレート、シュウ酸、過酸化水素、ベンゾトリアゾール、ポリビニルアルコールを0.5μmのカートリッジフィルターで濾過されたイオン交換水に混合し、高速ホモジナイザーで攪拌して均一に分散させて研磨用組成物を得た。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(A) 研磨材、(B) 有機酸、(C) 酸化剤、(D) 酸化防止剤、(E) ポリビニルアルコール、および(F) 水を含有する研磨用組成物であって、(A) 研磨材が、平均粒径  $1\text{ nm} - 100\text{ nm}$  のポリメチルメタクリレートを主成分とする有機粒子と平均粒径が  $5\text{ nm} - 100\text{ nm}$  の範囲にあるフュームドシリカ、コロイダルシリカ、フュームドアルミナ、およびコロイダルアルミナのうち少なくとも1種類からなる無機粒子との混合物であり、有機粒子と無機粒子の重量配合比は  $60/40 \sim 5/95$  の範囲にあり、研磨用組成物中の濃度が  $2 \sim 10$  重量%であり、(B) 有機酸の主成分がシュウ酸であり、研磨用組成物中の濃度が  $0.01 \sim 1.0$  重量%であり、(C) 酸化剤が過酸化水素であり、研磨用組成物中の濃度が  $0.03 \sim 1.0$  重量%であり、(D) 酸化防止剤がベンゾトリアゾールまたはその誘導体であり、研磨用組成物中の濃度が  $0.01 \sim 1.0$  重量%であり、(E) ポリビニルアルコールの研磨用組成物中の濃度が  $0.01 \sim 0.5$  重量%であることを特徴とする研磨用組成物。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体、各種メモリーハードディスク用基板等の研磨に使用される研磨用組成物に関し、特に半導体のデバイスウエハーの表面平坦化加工に好適に用いられる研磨用組成物に関するものである。

20

## 【0002】

## 【従来の技術】

エレクトロニクス業界の最近の著しい発展により、トランジスター、IC、LSI、超LSIと進化してきており、これら半導体素子に於ける回路の集積度が急激に増大するに伴って半導体デバイスのデザインルールは年々微細化が進み、デバイス製造プロセスでの焦点深度は浅くなり、パターン形成面の平坦性はますます厳しくなっている。

## 【0003】

一方で配線の微細化による配線抵抗の増大をカバーするために、配線材料としてアルミニウムやタングステンからより電気抵抗の小さな銅配線が検討されてきている。しかしながら銅を配線層や配線間の相互接続に用いる場合には、絶縁膜上に配線溝や孔を形成した後、スパッタリングやメッキによって銅膜を形成して不要な部分を化学的機械的研磨法(CMP)によって絶縁膜上の不要な銅が取り除かれる。

30

## 【0004】

かかるプロセスでは銅が絶縁膜中に拡散してデバイス特性を低下させるので、通常は銅の拡散防止のために絶縁膜上にバリア層としてタンタルやタンタルナイトライドの層を設けることが一般的になっている。

## 【0005】

このようにして最上層に銅膜を形成させたデバイスの平坦化CMPプロセスにおいては、初めに不要な部分の銅膜を絶縁層上に形成されたタンタル化合物の表面層まで研磨し、次のステップでは絶縁膜上のタンタル化合物の層を研磨し  $\text{SiO}_2$  面が出たところで研磨が終了していなければならない。このようなプロセスを図1に示したが、かかるプロセスにおけるCMP研磨では銅、タンタル化合物、 $\text{SiO}_2$  などの異種材料に対して研磨レートに選択的性があることが必要である。

40

## 【0006】

即ちステップ1では銅に対する研磨レートが高く、タンタル化合物に対してはほとんど研磨能力がない程度の選択性が必要である。さらにステップ2ではタンタル化合物に対する研磨レートは大きい銅、 $\text{SiO}_2$  に対する研磨レートが小さいほど  $\text{SiO}_2$  の削りすぎを防止できるので好ましい。

## 【0007】

このプロセスを理想的には一つの研磨材で研磨できることが望まれるが、異種材料に対す

50

る研磨レートの選択比をプロセスの途中で変化させることはできないのでプロセスを2ステップに分けて異なる選択性を有する2つのスラリーでそれぞれのCMP工程を実施する。通常溝や孔の銅膜の削りすぎ（ディッシング、リセス、エロージョン）を防ぐためにステップ1ではタンタル化合物上の銅膜は少し残した状態で研磨を終了させる。ついでステップ2では $\text{SiO}_2$ 層をストッパーとして残ったわずかな銅とタンタル化合物を研磨除去する。

#### 【0008】

ステップ2に用いられる研磨用組成物に対しては、ステップ1で研磨された状態から主としてタンタル化合物を選択的に研磨するために必要な研磨レートは $500 \sim 1000$  ( $\text{\AA}/\text{min.}$ )程度であり、銅、 $\text{SiO}_2$ の研磨レートについてはそれぞれ $0 \sim 100$  ( $\text{\AA}/\text{min.}$ )、 $0 \sim 10$  ( $\text{\AA}/\text{min.}$ )が望ましいとされている。 10

#### 【0009】

このような2ndステップ研磨用の研磨用組成物としては、コロイダルシリカ、過酸化水素、ベンゾトリアゾール、シュウ酸と水とを含有し $\text{KOH}$ などで $\text{pH} 2 \sim 5$ に調整した研磨用組成物が特許文献1に示されているが、タンタル化合物に対して銅の研磨レート大きくなっているがその比が3程度であり、選択性が充分とは言えなかった。

#### 【0010】

また、砥粒に有機粒子と無機粒子を併用した2ndステップ研磨用組成物として、過酸化水素、酢酸、 $\text{KOH}$ 、マレイン酸塩などが配合された組成物が特許文献2に示されているが、タンタル化合物と銅との研磨選択比が1.1程度であり、1stステップでの銅の研磨をアンダーポリッシングで止め、2ndステップで銅とタンタル化合物を一緒に研磨する場合には好ましい選択比ではあるがタンタル化合物のみを選択的に研磨し、銅や $\text{SiO}_2$ はできるだけ研磨しないようにする用途には不向きであった。 20

#### 【0011】

##### 【特許文献1】

特開2001-247853号公報

##### 【特許文献2】

特開2001-196336号公報

#### 【0012】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、銅膜、タンタル化合物のバリア層、 $\text{SiO}_2$ の絶縁層を有する半導体デバイスのCMP加工プロセスにおいて、タンタル化合物の研磨レートが銅に比べて十分に大きく、 $\text{SiO}_2$ の研磨は実質的に殆んど起こらない研磨用組成物を提供することにある。 30

#### 【0013】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は(A)研磨材、(B)有機酸、(C)酸化剤、(D)酸化防止剤、(E)ポリビニルアルコール、および(F)水を含有する研磨用組成物であって、(A)研磨材が、平均粒径 $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ のポリメチルメタクリレートの主成分とする有機粒子と平均粒径が $5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の範囲にあるフュームドシリカ、コロイダルシリカ、フュームドアルミナ、およびコロイダルアルミナのうち少なくとも1種類からなる無機粒子との混合物であり、有機粒子と無機粒子の重量配合比は $60/40 \sim 5/95$ の範囲にあり、研磨用組成物中の濃度が $2 \sim 10$ 重量%であり、(B)有機酸の主成分がシュウ酸であり、研磨用組成物中の濃度が $0.01 \sim 1.0$ 重量%であり、(C)酸化剤が過酸化水素であり、研磨用組成物中の濃度が $0.03 \sim 1.0$ 重量%であり、(D)酸化防止剤がベンゾトリアゾールまたはその誘導体であり、研磨用組成物中の濃度が $0.01 \sim 1.0$ 重量%であり、(E)ポリビニルアルコールの研磨用組成物中の濃度が $0.01 \sim 0.5$ 重量%であることを特徴とする研磨用組成物である。 40

#### 【0014】

本発明はかかる上記の問題点を解決するために種々検討した結果、特定の樹脂粒子からなる有機砥粒と無機砥粒、有機酸、過酸化水素、ベンゾトリアゾール化合物、ポリビニルア 50

ルコール、及び水からなる研磨用組成物を用いることで、タンタル化合物の研磨レートが銅に比べて十分に大きく、しかも $\text{SiO}_2$ の研磨レートを十分に小さくできることを見だし、発明を完成するに至ったものである。

【0015】

本発明に用いられる研磨材は特定の平均粒径並びに特定の配合比の特定の樹脂からなる有機粒子と無機粒子混合物である。

本発明に用いる有機粒子は平均粒径が $1\text{nm} - 100\text{nm}$ のポリメチルメタクリレートである。平均粒径が $1\text{nm}$ 未満では $\text{SiO}_2$ 膜の研磨レートを抑さえる効果が発揮できないので好ましくなく、 $100\text{nm}$ を超えると銅膜の研磨レートが大きくなるので好ましくない。

10

【0016】

本発明に用いる有機粒子は、ポリメチルメタクリレートが主成分であれば特に限定されないが、好ましくは比較的安価で粒径の揃った粒子を生成する乳化重合によって製造されたものである。

【0017】

本発明に用いる無機粒子の平均粒径は $5\text{nm} - 100\text{nm}$ の範囲にあることが好ましい。 $5\text{nm}$ 未満ではタンタル膜を研磨する際の研磨速度が極端に低下するので好ましくなく、 $100\text{nm}$ を超えると $\text{SiO}_2$ 膜の研磨レートが大きくなってしまいうので好ましくない。

【0018】

無機粒子はフュームドシリカ、コロイダルシリカ、フュームドアルミナ、およびコロイダルアルミナのうち少なくとも1種類からなる無機粒子の混合物であり、これらのものを単独或いは任意に組み合わせ用いることができる。組み合わせや比率などは特に限定されるものではない。

20

【0019】

有機粒子と無機粒子の重量配合比は $60/40 \sim 5/95$ の範囲にあることが好ましい。この範囲よりも有機粒子の割合が少ないと $\text{SiO}_2$ 膜の研磨レートを抑える効果が小さいので好ましくなく、この範囲よりも有機粒子が多いとタンタル膜を研磨する際の研磨速度が低下するので好ましくない。

【0020】

研磨材の研磨用組成物中の濃度は $2 \sim 10$ 重量%であることが望ましい。研磨材の濃度が小さくなりすぎると機械的な研磨能力が減少し研磨レートが低下するので好ましくなく、濃度が高すぎると機械的研磨能力が増大してタンタル化合物、銅、 $\text{SiO}_2$ の研磨の選択性が低下するので好ましくない。

30

【0021】

本発明の研磨用組成物は有機酸を含有する。有機酸はシュウ酸であることが好ましい。研磨用組成物中の濃度は $0.01 \sim 1.0$ 重量%であることが望ましい。 $0.01$ 重量%未満であるとタンタル化合物膜の研磨レートが小さくなるために好ましくなく $1.0$ 重量%を超えると銅膜研磨レートが大きくなり制御できなくなるので好ましくない。

【0022】

本発明の研磨用組成物は酸化剤を含有するが酸化剤としては過酸化水素が好ましい。過酸化水素はタンタル化合物膜に対して酸化作用を発揮し、イオン化を促進することによってタンタル化合物膜の研磨レートを高める働きがあるが、研磨用組成物中の濃度は $0.03 \sim 1.0$ 重量%であることが望ましい。この範囲の濃度から高くなっても低くなり過ぎてもタンタル化合物膜の研磨レートが低下するので好ましくない。

40

【0023】

本発明の研磨用組成物は酸化防止剤としてベンゾトリアゾールまたはその誘導体を含有し、研磨組成物中の濃度は $0.01 \sim 1.0$ 重量%である。 $0.01$ 重量%未満であると銅膜の研磨レートを抑える効果に乏しくなるので好ましくなく、 $1.0$ 重量%を超えるとタンタル化合物膜の研磨レートが極端に減少するので好ましくない。

【0024】

50

本発明に用いるポリビニルアルコールは水溶性の高分子化合物であり、水中で保護コロイドの役割を果たすので無機、有機の微粒子の水中での分散安定性を向上させる効果を有している。研磨組成物中の濃度は0.01~0.5重量%であることが望ましい。0.01重量%未満であると分散安定化効果に乏しく、0.5重量%を超えるとスラリーの粘度が高くなり作業性が低下するので好ましくない。

分子量やケン化度については本来の保護コロイドの機能が發揮できる範囲であれば特に限定されるものではない。

#### 【0025】

本発明の研磨用組成物の媒体は水であり、イオン性不純物や金属イオンを極力減らしたものであることが望ましい。

#### 【0026】

本発明の研磨用組成物は上記の各成分、研磨材、有機酸、酸化剤、酸化防止剤、を水に混合、溶解、分散させて製造する。過酸化水素は、研磨直前に前記の混合液に添加、混合するが予め混合しておくことも可能である。それらの混合方法は、任意の装置で行うことができる。例えば、翼式回転攪拌機、超音波分散機、ビーズミル分散機、ニーダー、ボールミルなどが適用可能である。

#### 【0027】

また上記成分以外に種々の研磨助剤を配合してもよい。このような研磨助剤の例としては、分散助剤、防錆剤、消泡剤、pH調整剤、防かび剤等が挙げられるが、これらはスラリーの分散貯蔵安定性、研磨速度の向上の目的で加えられる。分散助剤としてはヘキサメタリン酸ソーダ等が挙げられる。もちろん各種界面活性剤などを添加して分散性を向上させることができることは言うまでもない。pH調整剤としてはアンモニアなどの塩基性化合物や酢酸、塩酸、硝酸等の酸性化合物が挙げられる。消泡剤としては流動パラフィン、ジメチルシリコンオイル、ステアリン酸モノ、ジグリセリド混合物、ソルビタンモノパルミチエート、等が挙げられる。

#### 【0028】

##### 【実施例】

本発明を実施例で具体的に説明する。

##### <実施例1>

研磨材として一次粒子の平均粒径が30nmであるコロイダルシリカと平均粒径30nmのポリメチルメタクリレート、シュウ酸、過酸化水素、ベンゾトリアゾール、ポリビニルアルコールが表1に示された濃度になるように0.5μmのカートリッジフィルターで濾過されたイオン交換水に混合し、高速ホモジナイザーで攪拌して均一に分散させて研磨用組成物を得た。

#### 【0029】

##### <研磨評価>

被研磨物は8インチのシリコンウェハー上SiO<sub>2</sub>膜、タンタル化合物膜、銅膜のベタ膜を形成したものを用意し各膜の研磨レートを測定し、選択比を求めた。

#### 【0030】

研磨は定盤径600mmの片面研磨機を用いた。研磨機の定盤にはロデール社製(米国)のポリウレタン製研磨パッドIC-1000/Suba400を専用の両面テープで張り付け、研磨液組成物(スラリー)を流しながら研磨した。荷重は3psi、定盤の回転数を70rpm、ウェハー回転数72rpm、研磨材組成物の流量を150ml/minとした。

#### 【0031】

##### <実施例2~4、比較例1~8>

表1に示された配合によって研磨組成物を調整し研磨特性を評価した。

結果を表1に示した。

#### 【0032】

##### 【表1】

10

20

30

40

50

| 実施例1                    | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 | 比較例8 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 砥粒A*1<br>(重量%)          | 3    | 2    | 1.5  | 1.5  | 3    | 5    | 8    | 3    | 3    | 3    | 3    |
| 砥粒B*2<br>(重量%)          | 2    | 1.5  | 1    | 1.5  | 2    |      | 5    | 2    | 2    | 2    | 2    |
| 砥粒C*3<br>(重量%)          | 0.6  | 1    | 0.6  | 0.8  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  | 0.6  |
| 砥粒D*4<br>(重量%)          | 0.3  | 0.4  | 0.3  | 0.5  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
| シュウ酸<br>(重量%)           | 0.1  | 0.3  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |
| 過酸化水素<br>(重量%)          | 0.2  | 0.1  | 0.05 | 0.05 | 0.1  | 0.1  | 0.3  | 0.2  | 0.2  | 0.2  | 0.2  |
| ベンゾトリアゾール<br>(重量%)      | 60   | 30   | 25   | 30   | 150  | 70   | 110  | 50   | 800  | 40   | 1000 |
| ポリビニルアルコール*5<br>(A/min) | 800  | 700  | 500  | 600  | 900  | 1200 | 1000 | 800  | 800  | 300  | 800  |
| Cu研磨レート<br>(Å/min)      | 2    | 2    | 1    | 3    | 100  | 400  | 15   | 2    | 3    | 3    | 2    |
| Ta研磨レート<br>(Å/min)      | 13   | 23   | 20   | 20   | 6    | 17   | 9    | 16   | 1    | 7.5  | 0.8  |
| 選択比 Ta/Cu               | 400  | 350  | 500  | 200  | 9    | 3    | 67   | 400  | 267  | 100  | 400  |
| 選択比 Ta/SiO <sub>2</sub> | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ×    | ○    | ○    | ○    |
| スラリー保存安定性*6             | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ×    | ○    | ○    | ○    |

\*1:一次粒子の平均粒径30nmのコロイダルシリカ

\*2:一次粒子の平均粒径150nmのヒュームドシリカ

\*3:一次粒子の平均粒径30nmのポリメチルメタクリレート

\*4:一次粒子の平均粒径300nmのポリメチルメタクリレート

\*5:重合度500、ケン化度88%のポリビニルアルコール

\*6:過酸化水素混合後7日後に目視観察し沈降物がない場合は合格:○、ある場合は不合格:×

## 【発明の効果】

以上のように本発明によれば銅膜、タンタル膜を含む半導体デバイスのCMP加工プロセスにおいてタンタル化合物膜を優先的に研磨可能な研磨液組成物が得られ、半導体デバイスを効率的に製造することができる。

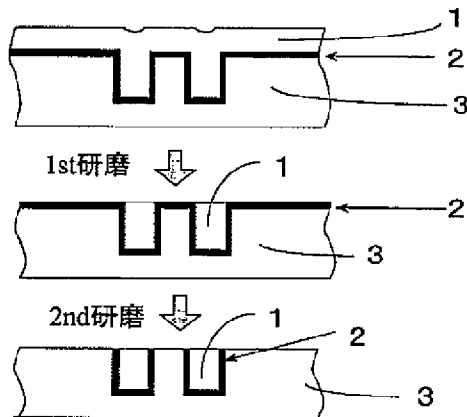
## 【図面の簡単な説明】

【図1】銅膜を形成させたデバイスの研磨プロセスの模式図

## 【符号の説明】

- 1. Cu
- 2. Ta
- 3. SiO<sub>2</sub>

【図1】





---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

H O 1 L 21/304 6 2 2 D

Fターム(参考) 3C058 AA07 AC04 CB01 CB03 DA17

5D112 AA02 EA01 GA02 GA09